

ECW

**(54) PRODUCTION OF ETHYL ACETATE AND ETHYL ALCOHOL**

(11) 6-9454 (A) (43) 18.1.1994 (19) JP  
(21) Appl. No. 4-164920 (22) 23.6.1992  
(71) SHOWA DENKO K.K. (72) MASAOKI NISHIYAMA(2)  
(51) Int. Cl.<sup>5</sup> C07C31/08, B01J27/186, C07C29/04, C07C67/04, C07C69/14//C07B61/00

**PURPOSE:** To simultaneously obtain ethyl acetate and ethyl alcohol in high efficiency by reaction between ethylene, acetic acid and water in a gaseous phase using an acidic salt of heteropoly acid as catalyst.

**CONSTITUTION:** Ethyl acetate and ethyl alcohol can simultaneously be obtained by reaction between (A) ethylene, (B) acetic acid and (C) water at the molar ratio A/B of [1-40 (pref. 10-30)] and the proportion C/(B+C) of 10-70 (pref. 20-65)wt.% in a gaseous phase pref. under a pressure of 0.10kg/cm<sup>2</sup>G at 100-250°C, using, as catalyst, an acidic salt of heteropoly acid where 0.05-2.9 gram atom, per mole of the heteropoly acid, of hydrogen atom(s) has been substituted by at least one kind of element (or molecule containing the same) selected from group Ia and Ib elements, calcium, strontium, barium, aluminum, gallium, thallium, and ammonium group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-9454

(43) 公開日 平成6年(1994)1月18日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 31/08		6958-4H		
B 0 1 J 27/186	X	9342-4G		
C 0 7 C 29/04				
67/04		8018-4H		
69/14		8018-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-164920	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成4年(1992)6月23日	(72) 発明者	西山 政明 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	宮原 邦明 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	佐野 健一 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(74) 代理人	弁理士 寺田 實

(54) 【発明の名称】 酢酸エチルとエチルアルコールの製造法

(57) 【要約】

【目的】 エチレンと酢酸とを用い、酢酸エチルとエタノールを併産する。

【構成】 ヘテロポリ酸1モル当り、0.05～2.9グラム原子の水素を置換されたヘテロポリ酸の酸性塩を触媒として、酢酸と水との和に対する水が10～75wt %の水の存在下気相で反応させる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘテロポリ酸1モル当り、0.05～2.9グラム原子の水素が周期律表I a, I b族の元素、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ガリウム、タリウムおよびアンモニウム基よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素または分子により置換されたヘテロポリ酸の酸性塩を触媒として使用して、エチレンと酢酸及び酢酸と水との和に対する水が10～75wt%の水とを気相で反応することを特徴とする酢酸エチルとエチルアルコールの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレンと酢酸及び水とを原料として効率良く酢酸エチルとエチルアルコールとを同時に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、カルボン酸エステルとアルコールを併産する方法としては、特公昭47-42808があげられる。即ち、エチレン系不飽和化合物を飽和脂肪族カルボン酸とリンモリブデン酸もしくは、リンタングステン酸の遊離ヘテロポリ酸と水を含む液体媒質と接触させる液相法が開示されている。しかしながら、この特許によれば、エチレンを原料とした場合ブタン-2-オールが生成しエチルアルコールは生成しない。

【0003】又、特開平4-139148号公報にはケイタングステン酸の、及び特開平4-139149号公報にはリンタングステン酸のセリウム塩、ルビジウム塩、タリウム塩、アンモニウム塩及びカリウム塩を使用し、低級脂肪酸と低級オレフィンから低級脂肪酸エステルを製造する際、少量の水蒸気を添加することによりエチルアルコールが生成することがのべられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらに記載の触媒及び水蒸気の量の両面から検討したところ生成するアルコールの量は、極少量で酢酸エチルとエチルアルコールを併産する方法としては、実用面から不十分である。本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、本発明者らは気相反応で或る限定された触媒を使用して、一定範囲の水蒸気を用いることにより、酢酸エチルとエチルアルコールを併産する実用的な方法を提供することを

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の酢酸エチルとエチルアルコールを併産する方法においては、ヘテロポリ酸の酸性塩を触媒とし、気相でエチレンと酢酸及び水を原料とすることにより、問題解決の手段とした。

【0006】ヘテロポリ酸としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、タングストモリブドリン酸、タングストモリブドケイ酸等の混合配位型ヘテロポリ酸である。本発明

2

における触媒は、ヘテロポリ酸1モル当り、0.05～2.9グラム原子の水素が周期律表I a, I b族の元素、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ガリウム、タリウムおよびアンモニウム基よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素または分子により置換されたヘテロポリ酸の酸性塩である。

【0007】上記の置換値の範囲をはずれると酢酸エチル及びエチルアルコールの収率が著しく悪くなり実用的でない。望ましくは、0.1～2.7の範囲である。反応形式は気相反応である。

【0008】原料中のエチレンと酢酸のモル比は1～40、好ましくは10～30である。酢酸と水との和に対する水の割合は10～75wt%、好ましくは20～65wt%である。勿論この範囲外の水の割合でも酢酸エチルとエチルアルコールは生成するが水の割合が10wt%より小さくなるとエチルアルコールの収率が著しく悪くなり、75wt%を超えると酢酸エチルとエチルアルコールの収率が著しく悪くなる。

【0009】反応圧力は、0～50kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは0～10kg/cm<sup>2</sup> Gの範囲である。反応温度は、50～300℃、特に100～250℃の範囲が好ましい。エチルアルコールを多く生成させる場合は、温度を高くする方が有利である。

【0010】空間速度は、標準状態において100～5000hr<sup>-1</sup>、特に300～2000hr<sup>-1</sup>で触媒を通すのが好ましい。本発明に用いられる触媒は、それ自体でも或いは、担体に担持させて用いても良い。使用される担体は、一般に担体として用いられる多孔質或いは、多孔質に造粒できる物質であれば良く例えば、シリカ、ケイソウ土、チタニア、活性炭、アルミナ、シリカアルミナ等の一種又は一種以上を混合したものが使用される。

## 【0011】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

## 実施例1

市販のリンタングステン酸の70wt%水溶液に硝酸セシウムをリンタングステン酸1モル当り2モル含んだ水溶液を少量ずつ攪拌下に添加した。フラスコを湯浴によって大部分の水を蒸発し乾燥器に入れ空气中150℃で3時間、更に200℃で5時間乾燥した。

【0012】この触媒20mlを反応管に充填し、温度180℃、圧力5kg/cm<sup>2</sup> Gでエチレン16Nl/hr、酢酸中の水54.5wt%の含水酢酸4.7g/hrを導入し、1hr反応を行なった。生成したガスを冷却し凝縮した反応捕集液をガスクロマトグラフィーにて分析した。その結果酢酸エチル1.75g、エチルアルコール0.49gが得られた。

## 【0013】実施例2

硝酸セシウムの代わりに硝酸銅の3水塩1.25モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 反 応 条 件 と 成 績

実施例 および 比較例	触 媒 名	酢酸中の 水 (wt%)	空 気 収 率 g/l・H		置換され た水素の グラム 原 子 数
			酢酸エチル	エチルアルコール	
実施例 1	リタングスチン酸のセシウム塩	54.5	88	25	2.0
〃 2	リタングスチン酸の銅塩	54.5	79	23	2.5
〃 3	リタングスチン酸のカルシウム塩	54.5	66	20	1.5
〃 4	リタングスチン酸 のストロンチウム塩	54.5	60	19	1.0
〃 5	リタングスチン酸 のアルミニウム塩	54.5	71	21	1.8
〃 6	リタングスチン酸のナトリウム塩	54.5	55	18	2.4
〃 7	リタングスチン酸のバリウム塩	54.5	47	16	2.5
〃 8	ケイタングスチン酸 のアンモニウム塩	54.5	48	16	2.6
〃 9	ケイタングスチン酸のナトリウム塩	54.5	42	15	2.5
〃 10	11-タングスト1-モリブデン酸 のセシウム塩	54.5	80	23	2.5
比較例 1	リタングスチン酸のセシウム塩	79	19	5	3.0
〃 2	リタングスチン酸	3.6	28	2	0

(注) ヘテロポリ酸1モルについて置換された水素のグラム原子数

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法においては、ヘテロポリ酸の特定の酸性塩を触媒とし、特定

40 の範囲の水の存在下気相で反応させるので酢酸エチルとエチルアルコールを効率良く併産出来る利点がある。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
// C 07 B 61/00

識別記号 庁内整理番号  
3 0 0

F I

技術表示箇所

## 【0014】実施例3

硝酸セシウムの代わりに硝酸カルシウムの4水塩0.75モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0015】実施例4

硝酸セシウムの代わりに硝酸ストロンチウム0.5モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0016】実施例5

硝酸セシウムの代わりに硝酸アルミニウムの9水塩0.6モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0017】実施例6

硝酸セシウムの代わりに硝酸ガリウムの8水塩0.8モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0018】実施例7

リンタングステン酸の代わりにリンモリブデン酸を用い、硝酸セシウムの代わりに硝酸バリウム1.25モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0019】実施例8

リンタングステン酸の代わりにケイタングステン酸を用い、硝酸セシウムの代わりに硝酸アンモニウム2.6モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0020】実施例9

リンタングステン酸の代わりにケイモリブデン酸を用

い、硝酸セシウムの代わりに硝酸タリウム2.5モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0021】実施例10

リンタングステン酸の代わりに11-タングスト1-モリブドリン酸を用い、硝酸セシウム2.5モルを用いた以外は実施例1と同じにした。

## 【0022】比較例1

10 硝酸セシウム3モルを用い、エチレン9.2Nl/hr、酢酸中の水79.0wt%の含水酢酸10.2g/hrを導入した以外は実施例1と同じにした。

## 【0023】比較例2

市販のリンタングステン酸150gを空气中150℃で3時間乾燥し、錠剤に成型し、更に200℃で5時間乾燥した触媒を用い、エチレン19.1Nl/hr、酢酸中の水3.6wt%の含水酢酸2.2g/hrを導入した以外は実施例1と同じにした。

【0024】上記実施例1~10及び比較例1、2の結果を一括して表1に示す。尚、上記実施例で粉末状となる触媒は、錠剤に成型して用いた。

20 【0025】

【表1】